

☐ [Generate Collection](#)

L9: Entry 40 of 44

File: JPAB

Oct 30, 1992

PUB-NO: JP404308605A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04308605 A  
TITLE: COPPER CONDUCTIVE PASTE

PUBN-DATE: October 30, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKADA, YOSHIKAZU

US-CL-CURRENT: 252/512  
INT-CL (IPC): H01B 1/16; H05K 1/09

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a copper conductive paste which has strong adhesion and satisfactory solderability to a solder, by using a copper powder with a rust-proof film as a conductive particle when forming a thick film electrode and wiring patterns made of copper on an insulative substrate such as ceramics.

CONSTITUTION: A copper paste is composed of a copper powder, a glass frit, a vehicle, and a metal oxide particle if necessary. Next, the compound is mixed in a paste-like fashion, and is immersed into a preservative solution, followed by drying to form a rust-proof film. The grain diameter of the copper particle ranges from 0.3 to 10 $\mu$ m as usual, the frit is selected from PbO-B2O3-SiO2 system, for example, and its amount ranges from 2 to 5 weight parts relative to a 100 weight part copper particle, and an acrylic resin soluted in a solvent such as terpineol as the vehicle. And copper oxide is used as the film, its amount is not more than 2 weight parts relative to a 100 weight part copper particle, and it is added to benzotriazole, polymerized phosphate, etc., when used.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-308605

(43) 公開日 平成4年(1992)10月30日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 1/16	A	7244-5G		
H 0 5 K 1/09	D	8727-4E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平3-75248	(71) 出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月8日	(72) 発明者	中田 好和 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 銅導体ペースト

(57) 【要約】

【目的】 焼成後の基板に対する接着強度が高く、かつ、ハンダの濡れ性も良好な銅導体厚膜が形成可能な銅導体ペーストを提供することである。

【構成】 導電粒子として防錆処理を行って防錆被膜を設けた銅粉末を使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 防錆被膜を有する銅粉末を導電粒子とすることを特徴とする銅導体ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セラミックス等の絶縁性基板上に銅厚膜の電極および配線パターンを形成させるための導体ペーストに関し、さらに詳しくはこれらの基板に対する接着強度が高く、かつ、ハンダの濡れも良好な銅厚膜の電極および配線を形成させるための銅導体ペーストに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス、セラミックス等の絶縁性基板上にスクリーン印刷法もしくは直接描画法などで導体ペーストを塗布し焼成することで電極および配線を形成する厚膜技術において、従来のAg/Pd系導体ペーストに代わり、低抵抗・低誘電率であるため微細回路の配線が形成可能な銅導体ペーストが用いられる傾向にあることは周知の事実である。

【0003】 銅導体ペーストは銅粉末とガラスフリットとをビヒクル中に分散させてなるものである。銅粉末は焼成時に焼結して銅導体厚膜を形成し、一方ガラスフリットはこの銅導体厚膜を基板に接着させる作用がある。ビヒクルは銅粉末およびガラスフリットの混合物を印刷可能にするための有機液体媒体である。このようなペースト用銅粉末としては粒径 $0.3\mu\text{m}$  から $10\mu\text{m}$  の銅粉末が用いられている。

【0004】 ガラスフリットは焼成時に溶融して銅粉末間から基板界面へ流動することで銅厚膜を基板に接合させているが、その場合、ガラスフリットが基板上に突起状に固着することで銅導体厚膜と機械的な噛み合わせによるアンカー結合をしているのである。ビヒクルは樹脂を溶剤に溶解したものであり、焼成時に揮発・燃焼して消失する。

【0005】 通常、銅導体ペーストの焼成は窒素雰囲気中で行われる。焼成工程では以下の反応が順次起こる。まず、約 $120^\circ\text{C}$ 近傍で揮発性溶剤が蒸発する。次に、 $200^\circ\text{C}$  から $400^\circ\text{C}$  の間にかけて樹脂が燃焼する。この反応過程を脱バインダーという。温度がさらに上昇するとガラスフリットが溶融して基板上へ流動する。その後、銅粉が焼結して銅導体厚膜を形成する。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の銅導体ペーストを焼成した場合、焼成プロセスが上記順序通りには起こりにくい。これは粒径 $0.3\mu\text{m}$  から $10\mu\text{m}$  の銅粉末は焼結性の優れた粉末であるために早期に焼結が開始してしまうからである。このような銅粉末の早期焼結が起こると、脱バインダーが起こらず、またガラスフリットの溶融流動路が閉ざされてしまい、そのため燃焼し損ねた樹脂は厚膜内に残留カーボンとして主に基

板との界面の近傍にとどまってガラスフリットの基板表面への固着を妨げ、また、ガラスフリットも厚膜の内部に留まるので、厚膜と基板との接着強度は低下してしまう。さらに、厚膜表面に残留したガラスフリットは厚膜のハンダに対する濡れ性を著しく損なうことになる。

【0007】 この他にも、銅は酸化しやすいために焼成中に厚膜表面に酸化銅が生成してハンダの濡れ性を損ねてしまう欠点がある。なお、特開昭60-35405号公報、同60-70746号公報には、ビヒクル（有機媒体）中に酸化防止剤として2,6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノールをビヒクル中2.1重量%添加することが提案されているが、そのようにして添加された酸化防止剤はビヒクルとともに焼成中に消失してしまうため、銅の酸化防止に対して効果的な役割を果たしていない。

【0008】 本発明の目的は、基板に対する接着強度が高く、かつ、ハンダの濡れ性も良好な銅導体厚膜が形成可能な銅導体ペーストを提供することである。本発明の別の目的は、銅導体厚膜形成に際し、脱バインダー、ガラスフリットの溶融、次いで銅粉の焼結がこの順序で起こる銅導体ペーストを提供することである。

## 【0009】

【課題を解決すべき手段】 本発明者は、かかる課題を実現すべく鋭意研究の結果、銅粉末の表面を防錆処理することで、銅粉末の焼成挙動を制御し、かつ銅厚膜の酸化を抑制し、これによって基板と銅導体厚膜との接着強度の向上およびハンダの濡れ性の改善が図れることを知り、本発明に至った。すなわち、本発明の要旨とするところは、防錆処理することにより形成した防錆被膜を有する銅粉末を導電粒子とする銅導体ペーストである。

【0010】 ここに、銅導体ペーストは銅粉末とガラスフリットとビヒクルと、必要により金属酸化物粒子を配合、ペースト状に混練して得た組成物であり、また銅粉末の防錆処理としては、防錆被膜を形成するものであれば特定のものに制限されないが、一般には防錆剤溶液に銅粉末を浸漬し、次いで乾燥して防錆被膜を形成すればよい。本発明の好適態様によれば、上記防錆剤のコーティング量は銅粉末との重量割合で $0.0001\sim 0.1$ 重量%である。

## 【0011】

【作用】 次に、本発明についてさらに具体的に説明する。本発明に用いられる銅粉末の粒径は、特に制限はないが、従来例と同様に一般的には $0.3\mu\text{m}$  から $10\mu\text{m}$  が好ましい。銅粉末の粒径が $0.3\mu\text{m}$  未満では比表面積が大きいのでペースト化に多量のビヒクルを必要とするので好ましくなく、他方 $10\mu\text{m}$  超の銅粉末ではスクリーン印刷性を損ねてしまうので好ましくない。銅粉末の粒子形状も特に制限はないがスクリーン印刷性の点から球状に近いものが好ましい。

【0012】 本発明に用いられるガラスフリットは、具体的用途に応じて公知の各種ガラスフリットが使用可能

である。たとえば、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$  系ガラスが使用可能である。なお、ガラスフリットの添加量が多いければ接着強度は増大する傾向にあるが、過剰のガラスフリットの添加は得られる銅導体厚膜のハンダに対する濡れ性を著しく低下させるので適量添加しなければならない。好ましくは銅粉末100重量部に対して2重量部から5重量部である。

【0013】本発明に用いられるビヒクルとしては公知のビヒクルが使用可能である。例えば、アクリル樹脂もしくはセルロース樹脂をテルピネオール等の溶剤に溶解させたものが使用可能である。本発明にかかる銅導体ペーストにエージングによる接着強度の低下を防ぐために金属酸化物を添加してもよい。この目的で添加される代表的な金属酸化物として酸化銅が挙げられる。なお、金属酸化物の過剰の添加は銅粉末の焼結を阻害し、銅厚膜のハンダに対する濡れ性を著しく低下させるので適量添加しなければならない。好ましくは銅粉末100重量部に対して2重量部以下である。

【0014】本発明にかかる銅導体ペーストを適用する基板としては特に制限なく、アルミナ等のいずれのセラミックス基板に適用可能である。本発明に用いられる防錆剤としては公知の防錆剤が使用可能である。例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等のアゾール系化合物、重合りん酸塩、カルボン酸塩、およびステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等の脂肪酸等が挙げられる。

【0015】これらの防錆剤は防錆被膜として銅粒子表面に設けられると銅粉末の焼結温度まで安定に被膜を保持し、焼結がピークに達したら蒸発消失するのが好ましい。本発明における銅粉末の防錆法としては上記防錆剤を水もしくはアルコール等に溶解し、該溶液中に銅粉末を投入し攪拌することで銅粉末の表面に防錆被膜を形成させることができる。防錆処理を終えた銅粉末はブフナーロート等で固液分離を行い、大気中で乾燥させればよい。

【0016】このようにして銅粉末表面に被覆した防錆剤の量は、好適態様によれば、銅粉末の0.0001重量%以上0.1重量%以下である。防錆剤量が0.0001重量%未満だと防錆剤の効果はなく、0.1重量%超だと銅粉末の焼結が著しく阻害されてしまうことがあるためである。このように、本発明によれば、銅導体ペースト用銅粉末として防錆処理を施した銅粉末を用いるのであるが、これによる効果は次の通りである。

【0017】(1) 銅粉末の表面に防錆被膜を形成させることで、焼成プロセスにおける樹脂の脱バインダー温度域およびガラスフリットの熔融流動温度域での銅粉末の焼成開始を抑制させることが可能となる。

(2) これにより、脱バインダーおよびガラスフリットの熔融流動は銅粉末の焼結による閉塞に妨げられることなく良好に起こるのである。このため、樹脂の不完全燃焼

による残留カーボンが基板との接合界面に残ることがないので、ガラスフリットが基板上に充分に固着し、かつ、全てのガラスフリットが基板表面に熔融流動し固着するので高い接着強度が得られる。

(3) また、ガラスフリットは厚膜表面上に残らないのでガラスフリットによるハンダ濡れ性の低下を防ぐ効果もある。

【0018】さらに、銅粉末の表面に防錆処理を施す効果として焼成中における銅導体厚膜の酸化を防ぐことが挙げられる。銅は酸化されやすい金属であるため、通常の焼成においては数ppm以上の酸素量により容易に酸化銅が生成してしまうので、厚膜のハンダに対する濡れ性を低下させてしまう。しかし、銅粉末の表面に防錆処理を施しておけば焼成時における酸化銅の生成を抑制することができるので良好なハンダの濡れを示すことになる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を具体的実施例により説明する。

〔銅粉末の防錆処理〕各種防錆剤を水もしくはアルコール中に溶解して1~5重量%溶液を得た。このようにして得られた溶液1リットル中に銅粉末10gを投入して30℃にて30分間攪拌した。次い、銅粉末を濾別して大気中で熱風乾燥して銅導体ペーストの調合に供した。防錆被膜の割合は銅粉末に対し0.0002~0.05重量%であった。

【0020】〔膜厚形成〕表1の組成割合で調整した各種導体ペーストを純度96%のアルミナ基板上にスクリーン印刷機で適当なパターンに印刷を行い、120℃で10分間乾燥した後、窒素雰囲気中で、ベルト炉においてピーク750℃×10分を含む1サイクル70分のプロフィールで焼成を行い膜厚20μmの銅導体厚膜を得た。防錆被膜は焼成に際して銅粉の酸化防止に効果的であった。

【0021】〔導体特性評価〕

(接着強度) 2mm角の銅厚膜を230±3℃の温度に維持した63%Sn-37%Pbハンダ槽に3±0.5秒間浸漬した後、その上に直径0.6mmのスズメッキ銅線をハンダゴテにてハンダ付けした。スズメッキ銅線を被膜端部より1mmの位置で90℃曲げて基板と垂直とし、基板を固定した状態で引張り試験機により10cm/minの速度でスズメッキ銅線を引張り、スズメッキ銅線が基板から剥がれたときの接着強度を測定した。接着強度はハンダ付け直後の値(初期強度)、および150℃で1000時間エージングした後の値(エージング強度)を測定した。

【0022】(ハンダ濡れ性) 焼成部品を230±3℃の温度に維持した63%Sn-37%Pbハンダ槽に3±0.5秒浸漬し、10mm角の銅厚膜上に被着したハンダ層に生成したピンホール数を測定した。

【0023】

〔表1〕

			実施例					比較例
			1	2	3	4	5	1
組成	銅粉末	防錆剤 ベンゾトリアゾール-4	100				100	
		防錆剤 トリトリアゾール-4		100				
		防錆剤 重合リジン酸塩			100			
		防錆剤 スリリン酸				100		
		防錆処理なし						100
重量部	ガラスフリット PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> 系		3	3	3	3	3	3
	酸化銅粉末		1	1	1	1	0	1
	ビヒクル 1,2-ビス(4-メチルフェニル)エタン		15	15	15	15	15	15
導体特性	初期強度 (kg/4mm <sup>2</sup> )		4.1	4.5	4.8	4.7	4.2	1.2
	1-2週間強度 (kg/4mm <sup>2</sup> )		3.1	3.2	3.3	3.3	2.7	0.2
	判定		○	○	○	○	○	×
	ハンダ濡れ性(ピンホール数/10mm <sup>2</sup> )		2	3	2	3	0	20<
評価	判定		○	○	○	○	○	×
	総合評価		○	○	○	○	○	×

判定基準 接着強度 : 初期強度4.0kg/4mm<sup>2</sup>以上を○、それ未満を×  
 ハンダ濡れ性: ピンホール数5個未満を○、それ以上を×

【0024】表1に示す結果から分かるように、本発明によれば接着強度およびハンダ濡れ性のいずれについても、従来例と比較して著しい改善がなされているのが分かる。また本例で使用した防錆剤を2%だけビヒクルに配合して銅導体ペーストとして同様の試験を行ったところ、

表1の従来例とほぼ同じ結果した得られなかった。

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、本発明にかかる銅導体ペーストは基板との接着強度が高く、かつ、ハンダ濡れ性も良好である導体厚膜を形成できる効果がある。